



## DECLARATION

I, Takayoshi MATSUMOTO, a citizen of Japan, c/o Miyoshi & Miyoshi of Toranomon Kotohira Tower, 2-8, Toranomon 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-0001, Japan, do hereby solemnly and sincerely declare:

That I am well acquainted with the Japanese language and English language; and

That the attached is a true and faithful translation made by me of the Japanese document, namely Encyclopedia of Catalyst to the best of my knowledge and belief.

This 7th day of February, 2006

  
Takayoshi MATSUMOTO



## MEASUREMENT OF DIAMETER OF METALLIC PARTICLES

### (3) GAS ADSORPTION METHOD:

By measuring an amount of adsorbed gas per unit weight of a supported metal catalyst, the total number of surface metal atoms is calculated from the number of gas molecules adsorbed to one surface metal atom (stoichiometry of adsorbed gas). From this value, the dispersity and average particle size of the metal can be calculated. The measurement uses a volumetric or pulse adsorption apparatus, but it should be careful to satisfy the following conditions: gas which is adsorbed only to the metal and not to a support is used; the measurement is performed under such measurement conditions that gas is adsorbed to surfaces of metal particles as a monolayer; and the gas molecules are adsorbed to the metal surface atoms at a certain rate and the rate does not change depending on the metal particle size or the support.

The gas molecule is generally hydrogen but is carbon monoxide in some cases. In the stoichiometry of adsorbed gas, hydrogen atom/surface atom=1/1 is established for Ni, Pd, and Pt. Moreover, there is another method in which the metal with oxygen adsorbed thereto is reacted with hydrogen or carbon monoxide for titration. For example, the number of surface metal atoms can be calculated by a reaction formula:  $\text{Pt-O (surface)} + 2\text{CO (gas phase)} \rightarrow \text{Pt-O (surface)} + \text{CO}_2$ .

535  
— of methacrylamide  
510  
— of methylamines 565  
— of methyl ethyl ketone  
566  
— of methyl formal 118  
— of methyl methacrylate  
518  
— of methyl t-butyl ether  
116  
— of naphthoquinone  
420  
— of nitrous oxide 9  
— of oxalates 287  
— of phenol 476  
— of phthalic anhydride  
534  
— of propylene oxide  
497  
— of pyridine 471  
— of styrene 329  
— of vinyl acetate 251  
— of vinyl chloride 119  
— of vinylidene chloride  
119  
T  
T-plot 392  
Tafel equation 368  
telomerization 286  
TEM 487  
Tendin adsorption isotherm  
387  
Tendin-Pychez equation  
387  
temperature approach 405  
temperature-jump method  
131  
temperature programmed  
desorption 391, 392  
TF 370  
thermal analysis 428  
thermal black 161  
thermal cracking of naphtha  
418  
thermal desorption method  
291  
thermogravimetry 428

Table modulus 387  
thiostropy 376  
Thomson formula 221  
three phase reactor 264  
three-way catalyst 260  
Tishchenko reaction 390  
titanium chloride 422  
titanium oxide 256, 422  
titanium oxide 378  
TOF 370, 389  
TPD 291, 392  
tracer method 416  
transalkylation 414  
— of alkylbenzenes 39  
trans effect 414  
trans influence 414  
transient response method  
160  
transition state theory 345  
transmission electron micro-  
scope 407  
transmission infrared  
spectroscopy 407  
trickle bed 415  
trickle bed reactor 171, 415  
turnover frequency 370, 389  
turnover number 378  
U  
ultrafine particle 385  
ultra violet photoelectron  
spectroscopy 373, 565  
ultraviolet - visible spectro-  
scopy 271  
upgrading 13  
UPS 273, 565  
V  
V.D.-MoO<sub>3</sub> catalyst 274  
valence control 222  
vanadium pentoxide catalyst  
223  
Vaska compound 81  
Vegard law 241  
void 205, 517  
voidage 206  
volcano-shaped activity pat-  
tern 145

VPI-5 475  
W  
Wacker process 599  
Wagner-Miesswein re-  
arrangement 598  
wall reactor 175  
water gas shift reaction 331  
water purification 529  
water oxidation 278  
Williamson complex 82  
Williamson synthesis 82  
Wittig reaction 81  
Woodward-Hoffmann rule  
81  
X  
X type zeolite 103  
X-ray absorption fine struc-  
ture 106  
X-ray absorption near edge  
structure 103  
X-ray absorption near edge  
structure 105  
X-ray diffraction 100  
X-ray microanalyzer 108  
X-ray photoelectron  
spectroscopy 106  
XAFS 106  
XANES 105  
XPS 106  
XRD 103  
Y  
Y type zeolite 538  
Z  
Z potential 341  
zeolite 371  
zeolite B 507  
Ziegler catalyst 376  
Ziegler-Natta catalyst 274,  
376  
Zimmermann process 278  
zeolite 315  
ZSM-5 342

BEST AVAILABLE COPY

編集者 小野 謙夫  
1939年 東京に生まれる  
1961年 東京大学工学部応用化学科  
卒業  
現在 東京大学名誉教授  
工学部教授  
工学博士  
Editor  
Yoshio ONO  
Makoto MIYOSHI  
Yoshihiko MOROOKA  
Publication Office  
KADOSHIEKIGAKISHA  
ASAKUNA SHOTEN  
編集者 小野 謙夫  
1939年 東京に生まれる  
1961年 東京大学工学部応用化学科  
卒業  
現在 東京大学名誉教授  
工学部教授  
工学博士  
Editor  
Yoshio ONO  
Makoto MIYOSHI  
Yoshihiko MOROOKA  
Publication Office  
KADOSHIEKIGAKISHA  
ASAKUNA SHOTEN

Encyclopedia of Catalyst  
刊 行 の 事 実  
2000年11月1日 初版第1刷  
November 1, 2000  
First impression of the  
first edition  
発行所 朝倉書店  
東京都新宿区所小川町5-29  
電話 03-3328707  
電 話 03-33280141  
FAX 03-33260180  
http://www.asakuna.co.jp  
新日本印刷・第2刷本  
Printed in Japan  
ISBN 4-254-25242-0 C3583  
© 2000 (印刷権・複製権を保持)

（印刷権・複製権を保持）  
© 2000 (印刷権・複製権を保持)  
ISBN 4-254-25242-0 C3583  
（日本化学会センター委託出版・特許権あり）  
本書の題名・著者は、著作権法上の権利を侵害するものではありません。  
本書は、日本化学会センターへの複製委託出版物です。本書を復写  
される場合は、そのつど日本化学会センター（電話 03-3401-2281）を  
通して所定の許諾を得てください。

などを母体としたときに観察される SMSI\* (strong metal support interaction) や水素のスピルオーバー\*が後者により説明されたことから、触媒作用に対する粒子径効果の原因は母体効果であるとする研究が多い。母体との相互作用により金属の電子状態が変化する様子は、XPS\*などの電子分光法\*で観測されている。(上野史史)

#### →金属粒子径測定法

金属粒子径測定法 measurement of diameter of metallic particles  
相対金属触媒\*では、金属粒子の粒子径\*が小さくなると、表面積の増大\*に加え、エッジやコーナー\*部および母体との接合界面周囲部の原子の割合が増加したり、母体との相互作用(電子移行、合金化など)の顕在化により、触媒活性や選択性が著しく変化する場合がある。したがって、金属粒子の寸法を測定することは触媒特性を理解するうえで重要であるが、実際の触媒では金属粒子は大きさの分布をもっている。金属粒子を球状と仮定したときの粒子径分布から求められる平均直径、または触媒に含まれるすべての金属粒子の総金属原子数  $N_t$  に対する表面に出ていいる金属原子数  $N_s$  の割合、 $N_s/N_t$  (分散度\*)で評価する。通常の担持金属触媒では金属粒子径が 2~10 nm であることが多いので、透過電子顕微鏡、X線回折線幅、気体吸着による方法が有効である。

(1) 透過電子顕微鏡: 透過電子顕微鏡を用いると、電子線が透過する度合いが物質によって違うため濃度の平面像として金属粒子の形状と寸法を直接観測することが可能で、粒子径分布を決定できる。担持金属触媒の場合、母体である金属酸化物の粒子が金属粒子より1桁以上大きいので、Pd や Pt などの貴金属でないといふ 5 nm 以下の超微粒子を観察しにくいという制約がある。また、金属粒子の分散が触媒材料全体を通過して一掃でないとき、観察する場所ごとに粒子径分布が著しく異なり、数千個にわたる粒子を観察しても正しい粒子径分布が得られないことがある。2 nm 以下の超微粒子はコントラストが薄く、見落とすことが多くなることにも注意が必要である。

(2) X線回折: 粉末X線回折パターンを測定して、金属粒子による回折ピークの半高幅  $\Delta(2\theta)$  (装置による線幅を差し引いたもの)からシェラーの式によって金属粒子の大きさ  $d_{hkl}$  が計算できる。

$$d_{hkl} = K/\Delta(2\theta) \cos \theta$$

ここで、 $d_{hkl}$  は  $(h, k, l)$  結晶方位の結晶子径、 $\lambda$  はX線の波長、 $\theta$  は四折角、 $K$  は結晶子の形状、装置の仕様などに依存する定数で、0.9~1.4 の値をとる。

各結晶方位について上記の方法で結晶子の大きさを求めれば、幾何学的形状に関する情報も得られる。測定可能な粒子径範囲は 3~100 nm であるが、これより小さな金属粒子では回折ピークが現れなくなるので評価できない。また、この方法によって得られるのは結晶子径であるので、一つの粒子が多数の結晶子の集合からなるときは粒子径を求められない。

(3) 気体吸着法: 担持金属触媒の単位重量当りの気体吸着量を測定すれば、表面金属原子1個当りに吸着する気体分子の数(例: 気体の量)から表面金属原子の総数

が求められる。この数値から、金属の分散度\*や平均粒子径が計算できる。測定には容量法やバリス法\*吸着装置を使用するが、母体に吸着せず、金属にのみ選択吸着する気体を用いる。気体が金属粒子表面に単分子層吸着する測定条件で行う。気体分子が金属表面原子上に一定比で吸着し、しかも、金属粒子径や母体によってその比率が変わらないこと、などの条件が満たされているかに注意することが必要である。

気体分子としては、水素を用いることが一般的であるが、一酸化炭素を用いることもある。吸着気体の量論は、Ni, Pd, Pt に対して水素原子/表面原子 = 1/1 が成立する。また、触媒吸着のあと水素または一酸化炭素と反応させて測定する方法もあり、例えば、Pt-O(表面) + 2CO(気相) → Pt-CO(表面) + CO<sub>2</sub> の反応式から表面金属原子数を求めることができる。(新田正敏)

均相沈殿法 homogeneous precipitation method → 沈殿法

空間時間 space time

流通反応装置において、原料供給速度(単位時間あたりに供給される原料の体積)を  $u$ 、反応器容積(または触媒体積)を  $V$  としたときに、空間時間  $\tau = V/u$  となる。空間速度\*の逆数であり、時間の単位をもつ、 $u$  と  $V$  を変えることによって空間時間を変化させて転化率を求めると、両者の関係から反応速度式が得られる。

(五十嵐 哲)

空間速度 space velocity; SV

流通反応装置において、原料供給速度を  $u$ 、反応器容積(または触媒体積)を  $V$  としたときに、空間速度  $SV = u/V$  と定義され、単位は時間の逆数 ( $h^{-1}$ ) である。反応器単位容積(または単位触媒体積)でどれだけ多量の原料を処理できるかの目安となり、所定の転化率を得るために必要な空間速度の値が大きいほど、触媒性能がすぐれている。工業的に触媒性能を評価するときには、反応器容積つまり触媒体積が重要となるので空間速度は便利な指標であり、研究レベルと工業規模の触媒性能を空間速度で同一に評価することができる。

原料が気体または蒸気の場合は、原料供給速度として単位時間あたりに供給される原料の標準状態(0°C, 1 atm)での体積を用い、供給速度を反応器容積で割った値をガス空間速度(CHSV: gas hourly space velocity)と表す。ガス空間速度を単に空間速度ということも多い。有機物や水溶液のように標準状態では液体であるが、反応条件では気体や蒸気となる原料については、原料供給速度として単位時間あたりに供給